

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-239346

(43)Date of publication of application : 27.08.2002

(51)Int.Cl.

B01D 53/94
B01J 29/12
B01J 29/22
B01J 29/44
B01J 29/74
B01J 29/80
B01J 37/02
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/24

(21)Application number : 2002-000012

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1994

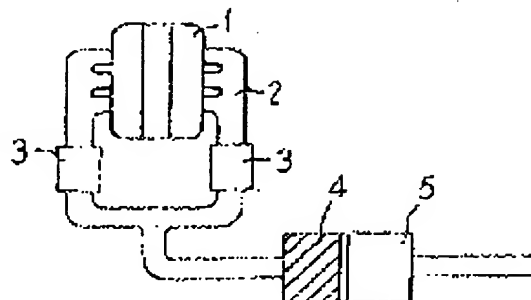
(72)Inventor : IKEDA TAKUYA
KAMIKUBO MASANORI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adsorption catalyst for cleaning exhaust gas which can efficiently remove hydrocarbons high in concentration which are discharged at the start of an engine.

SOLUTION: The adsorption catalyst in which a catalyst carrier is coated with zeolite has a catalyst layer containing at least one selected from the group consisting of Pt, Pd, and Rh in powder containing active ceria and/or alumina as main components on the zeolite layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3695394

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-239346
(P2002-239346A)

(43)公開日 平成14年8月27日(2002.8.27)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|-----------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| B 0 1 D 53/94 | | B 0 1 J 29/12 | A 3 G 0 9 1 |
| B 0 1 J 29/12 | | 29/22 | A 4 D 0 4 8 |
| 29/22 | | 29/44 | Z A B A 4 G 0 6 9 |
| 29/44 | Z A B | 29/74 | A |
| 29/74 | | 29/80 | A |
| 審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

(21)出願番号 特願2002-12(P2002-12)
(62)分割の表示 特願平6-8624の分割
(22)出願日 平成6年1月28日(1994.1.28)

(71)出願人 000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(72)発明者 池田 卓弥
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72)発明者 上久保 真紀
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(74)代理人 100072051
弁理士 杉村 興作 (外1名)

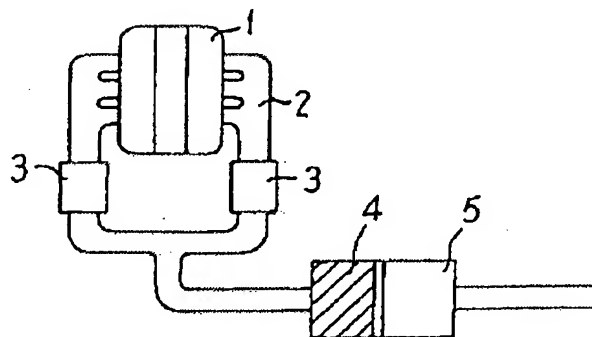
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化装置および製造方法

(57)【要約】

【目的】 エンジン始動時に排出される高濃度の炭化水素を効率良く除去することのできる排ガス浄化用吸着触媒を提供すること。

【構成】 触媒担体にゼオライトをコーティングした吸着触媒において、前記ゼオライト層上に活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてP t、P d及びR hからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む触媒層を有すること特徴とする排ガス浄化用吸着触媒。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒担体にゼオライト層をコーティングした吸着触媒において、前記ゼオライト層上に、あらかじめ触媒成分としてPt、Pd及びRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を担持した活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした触媒層を有する吸着触媒を排気ガス浄化装置の上流側に配し、前記排気ガス浄化用吸着触媒の下流側に三元触媒を配置し、前記排気ガス浄化用吸着触媒から流出してくる排気ガスのみが常に前記三元触媒に流入することを特徴とする排気ガス浄化装置。

【請求項2】 前記ゼオライト層が、モルデナイト、β-ゼオライト、ZSM-5およびUSYから選ばれた少なくとも2種のゼオライトのみを含有することを特徴とする1項記載の排気ガス浄化装置。

【請求項3】 前記ゼオライト層はSiO₂/Al₂O₃のモル比が50～2000の範囲のモルデナイト、β-ゼオライト及びZSM-5、SiO₂/Al₂O₃のモル比が30～300の範囲のUSYから選ばれたゼオライトと、さらにSiO₂/Al₂O₃のモル比が12～50の範囲のゼオライトとを含有することを特徴とする1ないし2項記載の排気ガス浄化装置。

【請求項4】 前記ゼオライト層がH型βゼオライトであることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化装置。

【請求項5】 請求項1ないし4項記載の排気ガス浄化用吸着触媒装置の上流に、さらにブリ三元触媒を配置し、前記ブリ三元触媒から流出した排気ガスのみが常時前記吸着触媒に流入することを特徴とする請求項1ないし5記載の排気ガス浄化装置。

【請求項6】 触媒担体にゼオライト層をコーティングした吸着触媒の製造方法において、前記ゼオライト層はゼオライトを含有するスラリーによりコートし、その後、前記ゼオライト層上に活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした粉末にあらかじめ触媒成分としてPt、Pd及びRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を担持して、前記粉末をスラリーとして触媒層をコートし、触媒成分をコート層を設けることにより担持したことを特徴とする排気ガス浄化装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス浄化装置及びその製造方法に関し、特に、エンジン始動時に排出される高濃度の炭化水素を効率良く除去することのできる排ガス浄化装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、自動車等の内燃機関の排ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(NO_x)の還元とを同時に

行う触媒が汎用されている。このような触媒としては、耐火性担体上のアルミナコート層に、Pd、Pt、Rh等の貴金属を担持させたもの、及び必要に応じて助触媒成分としてCe、La等の希土類金属やNi等のベースメタル酸化物を添加したもの等が提案されている(特公昭58-20307号公報)。この特許公報に記載されている触媒は、排ガス温度及びエンジンの設定空燃比の影響を強く受ける。

【0003】一方、自動車用触媒が浄化機能を発揮する排ガス温度は、一般に300℃以上必要であり、また空燃比は、炭化水素及び一酸化炭素の酸化と窒素酸化物の還元とのバランスがとれる理論空燃比(A/F=14.6)付近で触媒が最も有効に働く。従って、従来の三元触媒を用いる排ガス浄化装置を取り付けた自動車では、三元触媒が有効に働くような位置に設置されており、また排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようにフィードバック制御が行われている。

【0004】しかしながら、従来の三元触媒をエキゾーストマニホールド直後に設置した場合であっても、排ガス温度が低い(300℃以下)エンジン始動直後には触媒活性が低く、始動直後(コールドスタート時)に大量に排出される炭化水素は浄化されずにそのまま排出されてしまうという欠点があった。この欠点を解決するため、触媒コンバータの排気上流側にコールド炭化水素を吸着するための吸着材を充填した炭化水素トラッパーを配置した排ガス浄化装置が提案されている(特開平2-135126号公報、特開平3-141816号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平2-135126号公報に係る排ガス浄化装置では、吸着材の下流側に触媒成分を含浸しているため、触媒が活性温度に達する前に上流側の吸着材から炭化水素が脱離してしまうと共に、ゼオライトが触媒金属溶液を含浸しているため、触媒成分の耐久性に乏しいという欠点があった。

【0006】また、特開平3-141816号公報に係る排ガス浄化装置では、吸着した炭化水素の脱離制御を温度センサ、バイパス管及び制御装置等を用いて行っているため、システムが複雑で信頼性に乏しかったり、排気レイアウト上実用的でないという欠点があった。

【0007】従って本発明の目的は、エンジン始動時に排出される高濃度の炭化水素を効率良く除去することのできる排ガス浄化用吸着触媒を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ゼオライト層上に活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてPt、Pd及びRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む触媒層を有する排ガス

10

20

30

40

50

浄化用吸着触媒を用いることにより、エンジン始動時に排出される高濃度の炭化水素を効率良く除去することのできることを見出し、本発明に到達した。

【0009】本発明の上記の目的は、触媒担体にゼオライトをコーティングした吸着触媒において、前記ゼオライト層上に活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてPt、Pd及びRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む触媒層を有することと特徴とする排ガス浄化用吸着触媒により達成された。以下、本発明について更に詳細に説明する。

【0010】本発明は、上述したように触媒担体上に炭化水素を吸着するのに有効なゼオライトからなる第1層を設け、更にこの第1層上に活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としてPt、Pd及びRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む触媒層を設けた自己浄化型吸着触媒Aを排気流入側に、炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を浄化する三元触媒をコーティングした触媒Bを排気流出側に、それぞれ配置したことを特徴とする排ガス浄化用吸着触媒である。

【0011】流入側の吸着触媒Aは、ゼオライト層上に担持された触媒層がゼオライト層よりも早く加熱されるため、ゼオライト層から炭化水素が脱離する段階において触媒層が活性化されており、炭化水素を良好に浄化する。また、流出側に触媒Bを配置することにより、流入側の触媒層で浄化しきれなかった炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の浄化を向上することができる。これによって排ガス中、特にエンジン始動時に排出される炭化水素を効率良く除去することができる。

【0012】本発明において使用するゼオライトとしては、公知のゼオライトの中から適宜選択して使用することができるが、特に常温から比較的高い温度で、しかも水存在雰囲気下であっても十分な炭化水素吸着能を有し、且つ高い耐久性を有するものを選択することが好ましい。このようなゼオライトとしては、例えばモルデナイト、USY、β-ゼオライト及びZSM-5からなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。特にモルデナイト、β-ゼオライト及びZSM-5がSiO₂/Al₂O₃モル比で50～2000の範囲、USYがSiO₂/Al₂O₃モル比で50～300の範囲であることが好ましい。モルデナイト、β-ゼオライト、ZSM-5及びUSYがSiO₂/Al₂O₃モル比で50未満になると、排ガス中に共存する水分子の吸着阻害が大きく、有効に炭化水素を吸着することができない。逆にモルデナイト、β-ゼオライト及びZSM-5がモル比で2000を、USYがモル比で300を、それぞれ超えると、炭化水素の吸着量が減少する。細孔径や細孔構造の異なるゼオライトを2種以上混合することにより、排ガス中の多種類の炭化水素を効率良く吸収することができる。

【0013】こうして得られる吸着触媒のみでも炭化水

素を十分に吸着することができるが、排気系に装着して実用化するためには温度の上昇と共に脱離する炭化水素を浄化する性能を追加した、吸着層（ゼオライト）上に三元触媒層をコーティングした自己浄化タイプとすることが好ましい。即ち、本発明においては、ゼオライト層上に活性セリア及び／又はアルミナを主成分とした粉末を塗布し、更にその粉末上に触媒成分としてPt、Pd及びRhからなる群から選ばれた少なくとも1種を含む触媒層を備えることができる。

10 【0014】各種ゼオライトは、H型でも十分な吸着能力を有するが、Pd、Ag、Cu、Cr、Co、Nd等をイオン交換法、含浸法、浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、吸着特性や脱離抑制能をさらに向上させることができる。各貴金属の担持量は特に制限されることはないが、0.1～15重量%の範囲であることが好ましい。担持量が0.1重量%未満になると、吸着特性や脱離抑制能が低下し、逆に15重量%を超えてもそれ以上の効果は得られない。

20 【0015】流入側の吸着触媒Aと流出側の触媒Bとの距離は、特に制限されないが、近すぎると背圧上昇によるエンジン性能の低下を引き起こす可能性があり、逆に離れすぎていると触媒Bの温度が上がらず脱離した炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の浄化率が低下する可能性がある。従って触媒Aと吸着触媒Bの距離は10～50mmの範囲とすることが好ましい。

30 【0016】本発明において触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えばモノリス担体やメタル担体などが挙げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましく、ハニカム状の各種基材に触媒粉末を塗布して用いられる。このハニカム材料としては、一般にコージエライト質のものが多く用いられるが、金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの接触面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用として用いる場合に極めて有利である。

【0017】

40 【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述する。実施例において特に断らない限り、部は重量部を示す。

【0018】実施例1

Ptを担持した活性セリア粉末（以下、Pt/CeO₂という）100部、アルミナ50部及び2%硝酸150部を磁性ボットに投入し、振動ミル装置で40分間、又はユニバーサルボールミル装置で6.5時間混合粉碎して、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体を吸引コート法で吸水処理した後、前記製造したスラリーを担体断面全体に均一になる

ように投入し、吸引コート法で余分なスラリーを除去した。次いで、乾燥を行った後、400℃で1時間焼成した。これによりPt/CeO₂層が100g/Lコート量で担体にコートされた。上記ウォッシュコート、乾燥、焼成をさらに繰り返して合計200g/LのPt/CeO₂層をコートした。次に、Rhを担持したアルミナ粉末（以下、Rh/Al₂O₃という）100部、アルミナ50部及び2%硝酸150部を磁性ボットに投入し、前記と同様にしてウォッシュコートスラリーを製造し、同様な方法でPt/CeO₂層上に50g/LのRh/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥した後、空気雰囲気下で650℃にて3時間焼成を行い、排気流出側の触媒1を得た。また、H型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部及び水15部を磁性ボットに投入し、前記と同様にしてZSM-5スラリーを製造し、同方法でモノリス担持上に150g/Lをコートし、乾燥した後、400℃にて1時間焼成を行った。前記と同様にしてZSM-5層上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥した後、400℃にて1時間焼成を行った。更に、Pt/CeO₂層上にRh/Al₂O₃触媒層を50g/Lコートし、乾燥した後、空気雰囲気下で650℃にて3時間の焼成を行い、排気流入側の吸着触媒1を得た。排気流入側に吸着触媒1を、排気流出側に触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒1を得た。

【0019】実施例2

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒2を得、排気流入側にこの吸着触媒2を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒2を得た。

【0020】実施例3

ゼオライトとしてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部に代えてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）50部及びH型USY（SiO₂/Al₂O₃=50）50部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒3を得、排気流入側にこの吸着触媒3を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒3を得た。

【0021】実施例4

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例3と全く同様な方法で吸着触媒4を得、排気流入側にこの吸着触媒4を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒4を得た。

【0022】実施例5

ゼオライトとしてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部に代えてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）67部及びH型USY（Si

O₂/Al₂O₃=50）33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒5を得、排気流入側にこの吸着触媒5を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒5を得た。

【0023】実施例6

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例5と全く同様な方法で吸着触媒6を得、排気流入側にこの吸着触媒6を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒6を得た。

【0024】実施例7

ゼオライトとしてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部に代えてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）50部及びH型モルデナイト（SiO₂/Al₂O₃=200）50部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒7を得、排気流入側にこの吸着触媒7を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒7を得た。

【0025】実施例8

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例7と全く同様な方法で吸着触媒8を得、排気流入側にこの吸着触媒8を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒8を得た。

【0026】実施例9

ゼオライトとしてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部に代えてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）50部及びH型βゼオライト（SiO₂/Al₂O₃=100）50部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒9を得、排気流入側にこの吸着触媒9を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒9を得た。

【0027】実施例10

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例9と全く同様な方法で吸着触媒10を得、排気流入側にこの吸着触媒10を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒10を得た。

【0028】実施例11

ゼオライトとしてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部に代えてH型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）67部及びH型βゼオライト（SiO₂/Al₂O₃=100）33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒11を得、排気流入側にこの吸着触媒11を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒11を得た。

【0029】実施例12

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例12と全く同様な方法で吸着触媒12を得、排気流入側にこの吸着触媒12を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒12を得た。

【0030】実施例13

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 100部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒13を得、排気流入側にこの吸着触媒13を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒13を得た。

【0031】実施例14

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例13と全く同様な方法で吸着触媒14を得、排気流入側にこの吸着触媒14を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒14を得た。

【0032】実施例15

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型βゼオライト (SiO₂/Al₂O₃ = 100) 100部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒15を得、排気流入側にこの吸着触媒15を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒15を得た。

【0033】実施例16

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例15と全く同様な方法で吸着触媒16を得、排気流入側にこの吸着触媒16を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒16を得た。

【0034】実施例17

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型モルデナイト (SiO₂/Al₂O₃ = 200) 100部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒17を得、排気流入側にこの吸着触媒17を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒17を得た。

【0035】実施例18

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例17と全く同様な方法で吸着触媒18を得、排気流入側にこの吸着触媒18を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒18を得た。

【0036】実施例19

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34部、H型USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33部及びH型モルデナイト (SiO₂/Al₂O₃ = 200) 33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒19を得、排気流入側にこの吸着触媒19を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒19を得た。

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例19と全く同様な方法で吸着触媒20を得、排気流入側にこの吸着触媒20を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒20を得た。

【0037】実施例20

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例19と全く同様な方法で吸着触媒20を得、排気流入側にこの吸着触媒20を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒20を得た。

【0038】実施例21

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34部、H型USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33部及びH型βゼオライトを用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒21を得、排気流入側にこの吸着触媒21を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒21を得た。

【0039】実施例22

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例21と全く同様な方法で吸着触媒22を得、排気流入側にこの吸着触媒22を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒22を得た。

【0040】実施例23

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34部、Agをイオン交換したZSM-5 (以下、Ag担持ZSM-5という。Ag担持量5重量%、SiO₂/Al₂O₃ = 30) 33部及びH型USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒23を得、排気流入側にこの吸着触媒23を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒23を得た。

【0041】実施例24

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例23と全く同様な方法で吸着触媒24を得、排気流入側にこの吸着触媒24を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒24を得た。

【0042】実施例25

ゼオライトとしてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 100部に代えてH型ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34部、Pdをイオン交換したZSM-5 (以下、Pd担持ZSM-5という。Pd担持量2重量%、SiO₂/Al₂O₃ = 30) 33部

及びH型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) 33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒23を得、排気流入側にこの吸着触媒23を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒23を得た。

【0043】実施例26

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例25と全く同様な方法で吸着触媒26を得、排気流入側にこの吸着触媒26を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒26を得た。

【0044】実施例27

ゼオライトとしてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 100部に代えてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 34部、Ag担持ZSM-5 (Ag担持量5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$) 33部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$) 33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒27を得、排気流入側にこの吸着触媒27を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒27を得た。

【0045】実施例28

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例27と全く同様な方法で吸着触媒28を得、排気流入側にこの吸着触媒28を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒28を得た。

【0046】実施例29

ゼオライトとしてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 100部に代えてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 34部、Pd担持ZSM-5 (Pd担持量2重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$) 33部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$) 33部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒29を得、排気流入側にこの吸着触媒29を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒29を得た。

【0047】実施例30

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例29と全く同様な方法で吸着触媒30を得、排気流入側にこの吸着触媒30を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒30を得た。

【0048】実施例31

ゼオライトとしてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 100部に代えてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 50部及びAgをイオン交換したUSY (以下、Ag担持USYという。Ag担持量5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=12$) 50部を用いた他は、実施例1と全く同様な方法で吸着触媒31を

得、排気流入側にこの吸着触媒31を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒31を得た。

【0049】実施例32

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例31と全く同様な方法で吸着触媒32を得、排気流入側にこの吸着触媒32を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒32を得た。

【0050】実施例33

実施例1と同様な方法でPd/CeO₂層を200g/Lコートし、乾燥した後、焼成を行った。更に、同様な方法でPd/CeO₂層上にRh/Al₂O₃層を50g/Lコートし、乾燥した後、空気雰囲気下で650℃にて3時間焼成を行い、触媒2を得た。排気流入側に吸着触媒5を、排気流出側に触媒2を、それぞれ組み合わせさせてタンデム型吸着触媒33を得た。

【0051】実施例34

排気流入側に吸着触媒9を、排気流出側に触媒2を、それぞれ組み合わせさせてタンデム型吸着触媒34を得た。

【0052】実施例35

触媒成分としてPt/CeO₂に代えてPt/CeO₂及びPd/Al₂O₃を用いた他は、実施例3と全く同様な方法で吸着触媒35を得、排気流入側にこの吸着触媒35を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒35を得た。

【0053】実施例36

ゼオライトとしてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 50部及びH型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) 50部に代えてH型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700$) 67部及びH型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) 37部を用いた他は、実施例35と全く同様な方法で吸着触媒36を得、排気流入側にこの吸着触媒36を、排気流出側に実施例1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒36を得た。

【0054】比較例1

H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部及び水15部を磁性ポットに投入し、実施例1と全く同様な方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に150g/Lコート、乾燥、焼成を行い、吸着触媒37を得た。排気流入側に吸着触媒37を、排気流出側に触媒1を、それぞれ組み合わせさせてタンデム型吸着触媒37を得た。

【0055】比較例2

H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$) に代えてH型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=7$) を用いた他は、比較例1と全く同様な方法により、吸着触媒38を得、排気流入側にこの吸着触媒38を、排気流出側に実施例

1で得た触媒1を、それぞれ組合せてタンデム型吸着触媒38を得た。

【0056】試験例

実施例1～34及び比較例1～2で得られたタンデム型吸着触媒を用いて下記評価条件でHC吸着・洗浄特性の評価を行った。その結果を表1、2及び3に示す。

【0057】

【表1】

| | 触媒番号 | HC低減率 Abag 0～125 秒 | HC低減率 Abag 0～505 秒 |
|--------|--------|-----------------------|-----------------------|
| 実施例 1 | 吸着触媒 1 | 38.8% | 6.1% |
| 実施例 2 | 同 2 | 38.8% | 6.4% |
| 実施例 3 | 同 3 | 51.3% | 15.2% |
| 実施例 4 | 同 4 | 51.3% | 17.6% |
| 実施例 5 | 同 5 | 51.8% | 15.5% |
| 実施例 6 | 同 6 | 51.8% | 17.7% |
| 実施例 7 | 同 7 | 41.7% | 13.0% |
| 実施例 8 | 同 8 | 41.7% | 13.3% |
| 実施例 9 | 同 9 | 51.9% | 17.7% |
| 実施例 10 | 同 10 | 51.9% | 17.8% |
| 実施例 11 | 同 11 | 52.3% | 17.9% |
| 実施例 12 | 同 12 | 52.3% | 18.1% |
| 実施例 13 | 同 13 | 39.4% | 12.9% |
| 実施例 14 | 同 14 | 39.4% | 13.1% |
| 実施例 15 | 同 15 | 45.0% | 15.1% |
| 実施例 16 | 同 16 | 45.0% | 15.3% |
| 実施例 17 | 同 17 | 39.0% | 9.0% |

10

| | 触媒番号 | HC低減率 | HC低減率 |
|-------|--------|-------|-------|
| 実施例18 | 吸着触媒18 | 39.0% | 9.1% |
| 実施例19 | 同 19 | 52.0% | 15.1% |
| 実施例20 | 同 20 | 52.0% | 15.2% |
| 実施例21 | 同 21 | 52.5% | 18.1% |
| 実施例22 | 同 22 | 52.5% | 18.2% |
| 実施例23 | 同 23 | 52.9% | 18.5% |
| 実施例24 | 同 24 | 52.9% | 18.6% |
| 実施例25 | 同 25 | 51.4% | 15.3% |
| 実施例26 | 同 26 | 51.4% | 17.7% |
| 実施例27 | 同 27 | 53.1% | 18.9% |

【0059】

【表3】

| | 触媒番号 | HC低減率 | HC低減率 |
|-------|--------|-------|-------|
| 実施例28 | 吸着触媒28 | 53.1% | 18.9% |
| 実施例29 | 同 29 | 51.5% | 15.3% |
| 実施例30 | 同 30 | 51.4% | 15.3% |
| 実施例31 | 同 31 | 52.0% | 15.4% |
| 実施例32 | 同 32 | 52.0% | 15.6% |
| 実施例33 | 同 33 | 51.8% | 16.8% |
| 実施例34 | 同 34 | 51.9% | 17.9% |
| 実施例35 | 同 35 | 51.3% | 16.5% |
| 実施例36 | 同 36 | 51.3% | 14.8% |
| 比較例 1 | 同 37 | 39.4% | 0% |
| 比較例 2 | 同 38 | 2.0% | 0% |

20

30

【0058】

【表2】

【0060】尚、評価に当たっては図1に示すようにエンジン1のエキゾーストマニホールド2に三元触媒3(0.5L)としてPt-Ph系触媒を配置し、床下触媒5(1.3L)のPt-Rh系触媒の前に吸着触媒4(1.3L)を装着した排ガス浄化装置を用い、吸着触媒未装着の場合と性能比較を行った。評価に当たっては、

(1) エンジン始動時に排出される炭化水素の吸着能を評価するためAbag0～125秒間のエミッション低減率を測定した。

(2) 一時的に吸着した炭化水素も吸着触媒下流の三元触媒が活性化する前に脱離してエミッション低減効果がない。そこで吸着触媒による脱離抑制能及び自己浄化

50

能を評価するためAbaq0～505秒間のエミッション低減率を測定した。 * 【0061】 *

評価条件

触媒容量 1. 3 L

評価車両 日産自動車株式会社製、V型6気筒3000ccエンジン

評価モード LA4-CH (Abaq)

エンジン始動時に排出される(触媒入口のガス中の)炭化水素

炭素数 $C_2 \sim C_3$ 21.2% (C_1 成分除く)

$C_4 \sim C_6$ 33.0%

$C_7 \sim C_8$ 45.8%

【0062】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用吸着触媒は、触媒担体上に炭化水素吸着に有効な吸着層上に触媒層がコートされた吸着触媒を排気流入側に配置し、触媒担体上に触媒活性成分を含む無機物をコートした触媒を排気流出側に配置することにより、エンジン始動時に排出される高濃度の炭化水素を効率良く除去することのできる。

【図面の簡単な説明】

※【図1】 試験例に用いた排ガス浄化装置の系統図である。

【符号の説明】

1 エンジン

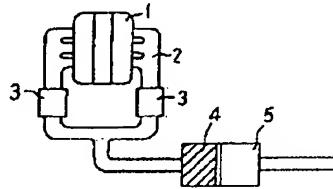
2 エキゾーストマニホールド

3 プリ三元触媒

4 吸着触媒

※ 5 床下三元触媒

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 J 29/80

B 0 1 J 37/02

3 0 1 C

37/02

3 0 1

F 0 1 N 3/08

A

F 0 1 N 3/08

3/10

A

3/10

3/24

E

3/24

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

Fターム(参考) 3G091 AB02 AB03 AB10 BA15 FA02
FA04 GB06W GB07W GB09Y
HA19 HA20
4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X
BA11X BA19X BA30X BA31X
BA33X BA34X BA41X BB02
CC32 CC46 EA04
4G069 AA01 AA08 BA01A BA01B
BA07A BA13A BA13B BB02A
BB02B BB04A BB04B BC32B
BC43A BC43B BC71A BC71B
BC72A BC72B BC75A BC75B
BD01A CA03 CA09 EA19
EE09 FA02 FA03 FB14 FB15
FB16 FB19 FB23 ZA05A
ZA05B ZA06A ZA06B ZA11A
ZA11B ZA19A ZA19B ZC04
ZD01 ZF05B